



Patent [19]

[11] **Patent Number:** 2001129364

[45] **Date of Patent:** May. 15, 2001

[54] **PHOTOCATALYST CARRIER AND METHOD FOR DECOMPOSING NOX**

[21] Appl. No.: 11317744 JP11317744 JP

[22] Filed: Nov. 09, 1999

[51] Int. Cl.⁷ B01D05386 ; B01D05394; B01J02106; B01J03502; B01J03504

[57] **ABSTRACT**

PROBLEM TO BE SOLVED: To effectively clean air by utilizing anatase type acid TiO₂ having a photocatalytic activity by expanding an exposed surface area of TiO₂ particle of the TiO₂ immobilized material.

SOLUTION: In a method for cleaning air with respect to decomposition of NO_x, air can be effectively cleaned by using a net having the photocatalyst immobilized to expand the exposed surface area of TiO₂.

* * * * *

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2001-129364
(P2001-129364A)

(43)公開日 平成13年5月15日(2001.5.15)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード*(参考)
B 0 1 D 53/86	Z A B	B 0 1 J 21/06	A 4 D 0 4 8
53/94		35/02	J 4 G 0 6 9
B 0 1 J 21/06		35/04	3 5 1
35/02		B 0 1 D 53/36	Z A B J
35/04	3 5 1		1 0 2 D
審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 4 頁)			

(21)出願番号 特願平11-317744

(22)出願日 平成11年11月9日(1999.11.9)

(71)出願人 397070417

シントーファイン株式会社

大阪市東淀川区小松2丁目15番52号

(72)発明者 高谷和樹

シントーファイン株式会社内

Fターム(参考) 4D048 AA06 AB03 BA07X BA15Y

BA16Y BA22Y BA27Y BA30Y

BA31Y BA32Y BA36Y BA41X

BA42Y BB07 EA01

4C069 AA03 BA04B BA48A CA01

CA10 CA13 DA06 EA09 EA12

EE07 FA03

(54)【発明の名称】 光触媒担持体及びNO_x分解方法

(57)【要約】

【課題】光触媒作用を有するアナターゼ型酸TiO₂を利用し、効率良く大気を浄化する場合、TiO₂固定化体のTiO₂粒子の露出表面積を広くする必要がある。

【解決手段】光触媒を用いるNO_x分解に関する大気の浄化方法に於いて、光触媒を固定化した網を用いることにより、TiO₂の露出表面積をより広くすることが出来、効率の良い大気浄化が可能になった。

【特許請求の範囲】

【請求項1】表面に光触媒を固定化した網。

【請求項2】請求項1記載の網の材質が、金属、又はガラス繊維であることを特徴とする網。

【請求項3】請求項1記載の網を用いることを特徴とするNO_x分解方法。

【請求項4】請求項1記載の網を成形、又は加工して用いることを特徴とする請求項3記載のNO_x分解方法。

【請求項5】請求項1記載の網を2枚以上重ねて用いることを特徴とするNO_x分解方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は表面に光触媒を固定化した網を用いた大気浄化方法に関する。

【従来の技術】大気環境中のNO_xは光化学スモッグや酸性雨の原因物質であるだけでなく、呼吸器系疾患を引き起こすため、特に大都市圏の自動車交通の激しい道路周辺では深刻な問題になっている。その大気浄化方法に関し、光触媒作用を有するアナターゼ型TiO₂を利用した大気浄化方法が着目されている。

【0002】TiO₂を用いる場合、微粉末状態で大気を処理することは出来ないため、適切な基材に何らかの方法で固定化しなければならない。TiO₂を固定化したものは、屋外に置くだけで太陽光により、NO_xを除去する大気浄化材料になりうる。しかしNO_xの分解効率が高く、耐久性のある大気浄化材料にするには、表面に露出したTiO₂の露出表面積を広くし、しかも基材頑強に固定化したものにすることが必要である。

【0003】TiO₂などの粉末の固定化用バインダーとして有機質の樹脂を使用すれば簡単にTiO₂の露出面積が広く、確実に基材に固定化可能であるが、その方法で形成した膜は、太陽光など光の照射により膜そのものが短期間で劣化するので好ましくない。そのため、バインダーとして用いる有機樹脂は最低限にする必要がある。また、光で劣化しない無機質バインダーを使用する場合には少量で光触媒を確実に固定化出来るものを選択しなければならない。そのためのバインダーとしては、テトラエチルシリコンの加水分解液やオルガノポリシロキサンなどが知られている。また固定化した膜のTiO₂の露出表面積を広くして光触媒の有効面積を広くする目的で、コンクリート面や無機多孔体など、比表面積の広い材料に、前記バインダーなどを用いたTiO₂膜前駆体溶液を、塗布乾燥する方法で作製した材料が公開されている。また既に道路の側壁用遮音板の表面にTiO₂を固定化したものについて、大気浄化効果と耐久性を確認するための試験が行われている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明はNO_x分解に関する大気浄化に光触媒を用いる方法に於いて、形成した光触媒の露出表面積をより広くすることにより、N

O_xを効率良く分解して大気を浄化しようとするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者は、光触媒膜固定化体を用いるNO_xの分解による大気浄化に関し鋭意研究した結果、光触媒を固定化した網を形成しその網を複数枚重ねて用いる方法により、NO_xの分解効率が高く、副生するNO₂も極端に少なく出来ることを見出したものである。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明に用いる光触媒としては、TiO₂、WO₃、ZnO、Bi₂O₃、Fe₂O₃、In₂O₃、TiSrO₃などが使用可能であるが、性能及び経済性の観点からアナターゼ型のTiO₂が好ましい。また本発明においてはPt、Rh、Ru、Pdなどの金属或いはそれらの化合物を併用することも可能である。

【0007】本発明はTiO₂固定化体に於けるTiO₂露出表面積を広くするための基材として網を選択した。例えば板ガラスなど平坦なものの一定面積に対し、同じ大きさの網を形成する材料の表面積は狭いが、網を複数枚重ねた場合の表面積、即ち光を照射した場合の面積は広くなる。また網を複数枚重ねたものに光を照射した場合、散乱光が網の裏面にも照射されるため、有効面積はさらに広くなることに着目研究し本発明を完成したものである。

【0008】また本発明の光触媒を固定化した網の材質としては、光触媒作用により劣化しない材質であれば特に制限はなく、品質及び経済性の観点から金属製、又はガラス繊維製の網を使用可能であるが、特にステンレス製のものが好ましい。本発明は網の編み目の形状に関して特に制限は無く、真四角状、丸状など何れの形状でも差し支えない。また本発明の網とは針金の様な線材をつなぎ合わせた簾状のもの、或いは孔の開いた金属板状のもの、細長い板状の金属をつなぎ合わせたものなど、孔やすき間から光が透過する基材を含むものである。

【0009】光触媒によるNO_x分解方法に関する本発明は、光触媒の有効面積を広くすることに着目したものであるため、光触媒の種類、光触媒のバインダー成分等に制限はなく網に付着するものであれば使用することが出来るが、特に脂肪族モノカルボン酸Zrの有機溶剤溶液にTiO₂を分散させたものを、塗布乾燥後に400℃以上で焼成し、さらにテトラエチルシリコンの加水分解液にTiO₂を分散した溶液を塗布する方法で形成した担持体が望ましい。

【0010】なお本発明の光触媒を固定化した網は、網の表裏全面に光触媒を固定化したもの、表面片面のみに固定化したものの制限はなく、網の形状や道路現場への敷設の仕方などを考慮して決めることが好ましい。即ち1枚の網を折り曲げたり、渦状に巻いて有効表面積を広

くする場合は全面に固定化することが好ましく、2枚以上重ねて用いるような場合は光の当たる表面片面のみに固定化したものでも差し支え無い。

【0011】また網に対する光触媒の固定化時期としても特に制限は無く、光触媒を固定化した網を所望の形態に加工する方法、或いは網を折り曲げ、さらには複数枚重ねた枠に固定するなど成形或いは加工後に光触媒を担持させる方法など特に制限は無く、より経済的で確実に固定化出来る時期に固定化することが好ましい。

【0012】本発明の光触媒を表面に形成した網の網を形成する基材の断面の形状にも制限はないが、断面が円形のものが望ましい。即ち円形の場合、光触媒を固定化した網の最終加工物を道路現場に設置した場合、太陽光の当たる時間帯に関係なく光の照射面積が広がるため、 NO_x の分解効率が良くなる。

【0013】本発明の光触媒を表面に固定化した成形加工網とは、これらのみに限定されないが、網を波板状に加工したもの、網を渦巻き状にしたもの、円筒状の網を層状に重ねたもののことである。また網を複数枚重ねて用いる場合、網を形成している1本の金属、或いは1本の糸状ガラス繊維の直径や網の目開きに特に制限はないが、目開きは太陽光の照射方向に向かって大きくすることが好ましい。また道路の上を覆う様な方式で、光触媒固定化した網を敷設する場合は、特に小さい目開きの網を道路側、即ちガスの発生源側にすると、大気中の浮遊粒子物質の拡散を抑制する効果も期待出来る。

【0014】光触媒膜を固定化した網を層状に重ねる場合、その層間隔に特に制限は無いが、完全に密着させるより間隔を開ける方が好ましい。即ち光触媒を担持した網を完全に密着させると完全な陰の部分が出来、光触媒の有効面積が狭くなるが、間隔を開けた場合は乱反射した光の照射を受けるため、光触媒の有効面積が広がる。

【0015】本発明の光触媒を表面に固定化した金網を、実際の道路現場に敷設する場合、その固定化方法は経済的で確実に出来る方法であれば特に制限はないが、 NO_x 分解効率をより確実にするためには、太陽光を完全に遮断しない程度の層状にすることが望ましい。また現場に於ける敷設作業性の観点から、前記光触媒膜を形成した網及び網を波板状に加工したもの、及びそれらを複数枚重ねたもの、網を渦巻き状にしたものや円筒状の網を層状に重ねたものを、枠に固定して敷設することが好ましい。

【0016】大気汚染が深刻な問題になっている大都市圏の自動車交通の激しい道路周辺においては、より確実に NO_x を分解する必要がある。そのためそれら地域に於いては、本発明の光触媒を表面に担持した網の成形加工物を、道路を覆う形で敷設することが好ましい。その場合の並べ方としては屋根瓦式、あるいはアーチ式など特に制限はないが、大気の浄化効率の観点から層を厚く

することが好ましい。即ち敷設の形態としては汚染した大気と光触媒がより長く接触し、さらに太陽光がより長く照射されるようにすることが望ましく、ブラックライトや蛍光灯或いは殺菌灯などを照射することも好ましい。また網の表面に生成した NO_3 を除く目的で夜間のみに、一定時間スプリンクラーなどで散水して洗浄することも可能である。

【0017】

【実施例】（試験片の作成）表-1の材料にオクチル酸 Zr 溶液と TiO_2 （石原テクノ株式会社製ST-01）からなる光触媒膜前駆体溶液をスプレー塗布し、100℃で3分乾燥後450℃で5分焼成した。その後石原テクノ株式会社製ST-K03を塗布乾燥したものを試験片とした。

【表-1】

試験片番号	基材の種類	基材網のサイズ	大きさ (mm)
1	シリコン網	0.3mmφ 24mm×24mm	70×250
2	〃	0.3mmφ 24mm×24mm	〃 (注1)
3	〃	0.65mmφ 7mm×7mm	〃
4	〃	1.1mmφ 6mm×6mm	〃
5	ガラス繊維網	径φ 0.3mm 径間幅2mm	〃 (注2)
6	アルミ板	—	70×250×1

(注1) 70×330mmを折り曲げて波状にし、70×250mmに縮小した。

(注2) 三菱樹脂株式会社製 YEM3801-H

【0018】（実施例1）相対湿度50%の空気中の NO 濃度を調整出来、ガスの流路に試験片をセット出来る石英製のセルを有し、そのセルの上からブラックライトを照射可能で、さらに最後に NO 及び NO_2 の濃度を測定出来る装置（化学発光方式 NO_x 計）を兼ね添えた流通式 NO_x 分解試験装置を用い、試験片番号1を3枚重ねたものをセルにセットし、 NO 濃度約1PPM、風速0.04m、クリアランス8mmに調整し、 NO 濃度が安定してからからブラックライト（1mmW）を5分間照射し、 NO の分解性と NO_2 の濃度変化を調べた。その結果は表-2のとおり良好であった。

【0019】（実施例2）試験片番号2を用いた以外は実施例1と同様に試験を行った。その結果は表-2のとおり良好で、さらに実施例1より良好であった。

【0020】（実施例3）試験片番号4を3枚重ねたものを用いた以外は実施例1と同様に試験を行った。その結果は表-2のとおり良好で、さらに実施例1及び実施例2より良好であった。

【0021】（実施例4）試験片番号1の上に試験片番号3、4の順に3枚重ねたものを用いた以外は実施例1と同様に試験を行った。その結果は表-2のとおり実施例1、実施例2、実施例3より良好であった。

【0022】（実施例5）試験片番号5を用いた以外は実施例1と同様に試験を行った。その結果は表-2のとおり実施例3と同じ程度に良好であった。

【0023】（比較例1）実施例1と同じ流通式 NO_x 分解試験装置を用い、試験片番号6による NO 分解性、および NO_2 の濃度変化を調べた。その結果は、表-2のとおり、実施例1、2、3、4及び5に比べ、 NO_2

!(4) 001-129364 (P2001-12\$8

の減少率が明らかに劣っていた。

【0024】

【表-2】

試験	NO			NO ₂			
	初期値 PPM	最終値 PPM	分解率 (%)	初期値 PPM	最終値 PPM	増減量 PPM	増減率 (%)
実施例1	0.1488	0.0234	84.5	0.0480	0.0197	-0.0283	-51
実施例2	0.1011	0.0210	81.2	0.0380	0.0208	-0.0171	-45
実施例3	1.1250	0.0148	98.7	0.0388	0.0188	-0.0200	-52
実施例4	1.0780	0.0084	99.2	0.0388	0.0184	-0.0204	-53
実施例5	1.0280	0.0164	98.4	0.0387	0.0223	-0.0164	-42
比較例1	0.1080	0.0218	80.0	0.0388	0.0228	-0.0160	-41

(注1) NO分解率=(1-最終値/初期値)×100(大きい数字が良好)

(注2) NO₂増減量:-は減量(良好)。

(評価について) NO分解率は高い方が好ましいが、NO₂が初期値より増える場合は好ましくなく、むしろNO分解率は低くてもNO₂濃度の初期値からの減少率が大きい方が好ましい。比較例1では、NO₂濃度は初期値から多少低下しているものの、その減少率は実施例1から実施例5の約1/10である。

【0025】

【発明の効果】光触媒担持体を用いるNO_xの分解による大気の浄化に関し、光触媒膜を担持した金網を複数枚重ねて用いることによりNO_xの分解効率が良く、さらに生成するNO₂も極端に少なく出来ることを見出した。特に大都市圏の自動車交通の激しい道路周辺に於いては、本発明の網を道路を覆う形で敷設することにより、汚染空気の拡散前の浄化が期待できる。